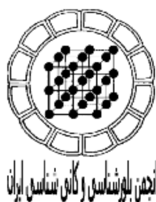
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی‌ام، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۳۳۷ تا ۳۴۲



ساختار بلوری پلیمر هم آرای سه فلزی سه بعدی از کادمیم، منیزیم و سدیم با بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵- اسید تترا کربوکسیلیک

زهرا محمدی، معصومه طباطبایی*، رضیه موهبت

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۷/۴، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۹/۳)

چکیده: از واکنش کلرید منیزیم، نیترات کادمیم با اسید (bata) بنزن-۱و۲و۳و۴ تتراکربوکسیلیک در حلال آب و در جضور NaOH ، کمپلکس پلیمری با فرمول $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_{0.5}].2H_2O\}_n$ (**1**) تهیه شد. ساختار بلوری کمپلکس با پراش پرتوی X تعین شد. نتایج نشان می‌دهد که هر واحد بیتقارن این پلیمر هم آرا شامل کادمیم (II)، سدیم و منیزیم با نسبت مولی ۱ : ۱: ۰/۵ است. سه کاتیون فلزی با اکسیژن‌های بنزن- ۱و۲و۴و۵- کربوکسیلات به هم وصل شده‌اند. بنزن- ۱و۲و۴و۵- کربوکسیلات هم به صورت دو دندانه و هم یک دندانه به کاتیون‌های فلزی متصل شده و پلیمر هم آرای سه بعدی با سه فلز مختلف را ایجاد کرده است.

واژه‌های کلیدی: *کمپلس سه فلزی؛ پلیمر هم آرا؛ بنزن- ۱و۲و۴و۵- کربوکسیلات.*

مقدمه

پلیمر هم آرا (کئوردیناسیونی) یک اصطلاح کلی برای زنجیره-های نامتناهی از لیگاندهای پل دهنده بین یون‌های فلزی تشکیل شده است. این اصطلاح گستره وسیعی از علم طراحی و ساختن ساختارها از زنجیره‌های به نسبت ساده یک بعدی با لیگاندهای کوچک پل دهنده چون سیانید تا ساختارهای بزرگ متخلخل شامل خوشه‌های فلزی و لیگاندهای بزرگ آلی را در برمی‌گیرد [۱]. پلیمرهای هم آرا دارای کاربردهای گسترده‌ای چون ذخیره‌سازی سوخت، جداسازی، کاتالیزوری، دارورسانی و نیز ویژگی‌های فیزیکی مطلوب مغناطیسی، رسانایی، نورتابی و غیره هستند [۲-۵]. این ترکیب‌ها بعنوان دسته‌ای از مواد متخلل میکرو یا مزومتری بدلیل نسبت سطح به حجم بالا، منظم بودن و انعطاف‌پذیری، توجه شیمیدانان را به خود جلب نموده‌اند [۶]. پلیمرهای هم آرا ممکن است یک‌بعدی، دوبعدی و یا سه‌بعدی با پیوندهای کئوردیناسیونی باشند. همچنین آنها ممکن است واحدهای ساختاری افزون بر برهمکنش‌های کئوردیناسیونی شامل نیروهای ضعیفی چون پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی π-π و پیوندهای واندروالس نیز باشند که در مراحل خودسامانی باعث رشد پلیمرها در ابعاد بیشتر می-شوند. نوع کاتیون فلزی، لیگاند و شرایط واکنش نقش تعیین کننده‌ای در تشکیل پلیمرهای هم آرا دارد. روشن است که برای اتصال یون‌های فلزی و تشکیل پلیمر وجود دست کم یک لیگاند پل شونده ضروری است. از میان لیگاندهای پل شونده، اسیدهای پلی کربوکسیلیک اهمیت بسیاری دارند و می‌توانند نقش مهمی در تشکیل قطعه‌های فلزی ایفا کنند. اسیدهای پلی کربوکسیلیک در محلول‌های آبی یک یا چند پروتون از دست داده و یون‌های کربوکسیلات به صورت یک‌دندانه یا دو-دندانه و بسته به نوع آنیون تشکیل شده بین دو یا چند یون فلز پل می‌شوند [۷-۹]. از میان اسیدهای پلی کربوکسیلیک، بنزن-۱و۲و۳و۴ تتراکربوکسیلیک اسید نقش مهمی در تشکیل پلیمرهای چندبعدی دارد [۱۰-۱۲]. در این پژوهش، از اسید بنزن-۱و۲و۳و۴ تتراکربوکسیلیک (bata) به عنوان لیگاند پل شونده و از کاتیون‌های فلزی منیزیم و کادمیم استفاده شد. پروتون زدایی از اسید بنزن-۱و۲و۴و۵ - تتراکربوکسیلیک با

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۵۳۸۱۷۸۲۷۴، نمابر: ۰۳۵۱۸۲۲۳۳۱۳، پست الکترونیکی: Ma.Tabatabaee@iau.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.10.6]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.337]

هیدروکسید سدیم انجام شد که یون‌های سدیم در ساختار ترکیب مشاهده و کمپلکس با سه نوع فلز مختلف با فرمول $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_{0.5}].2H_2O\}_n$ تشکیل شد.

کار تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی به کار رفتند.

مقدار ۰٫۵۰۸ g (۲ mmol) اسید بنزن ۱ و ۲ و ۴ و ۵- تتراکربوکسیلیک در ۱۵ mL آب مقطر حل شد و به سود 1M آن قطره قطره افزوده شد تا pH محلول به ۶ رسید. پس از اینکه محلول یک ساعت در محیط آزمایشگاه بهم زده شد، به آن ۰٫۶۱۷ g (۲ mmol) نیترات کادمیم ۴ آبه و ۰٫۱۹۰ g (۲ mmol) کلر منیزیم ($MgCl_2$) افزوده شد. مخلوط واکنش برای ۴ ساعت تقطیر گردید. رسوب شکل گرفته صاف شد و محلول زیر صافی برای تهیه بلور در دمای ۴ °C نگهداری گردید. بلورهای زرد کم رنگ پس از چهار هفته تشکیل شدند.

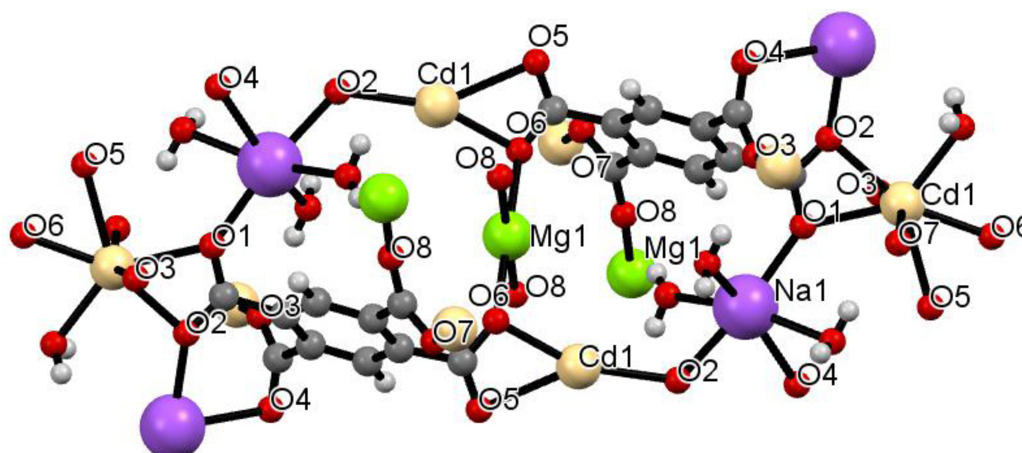
طیف فروسرخ (IR) با نمونه طیف‌سنج مدل Shimadzu 470 در گستره‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و با استفاده از قرص KBr ثبت شد. ساختار بلوری براساس پراش‌سنجی پرتوی ایکس (XRD) با دستگاه مدل IPDSI stoe تعیین شد.

نتایج و بحث

از واکنش نیترات کادمیم دوآبه و کلرید منیزیم با اسید بنزن-۱و۲و۳و۴- تتراکربوکسیلیک در حضور NaOH پلیمر هم آرای جدیدی از سه فلز مختلف با فرمول مولکولی $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$ تشکیل شد.

ساختار بلوری کمپلکس

هر واحد مونومر در پلیمر هم آرای $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$ شامل سه کاتیون کادمیم، سدیم و منیزیم با نسبت‌های ۲ : ۲: ۱ و دو مولکول آب غیرکئوردینه است. این نخستین پلیمر هم آرا از بنزن-۱و۲و۳و۴- تتراکربوکسیلات شامل سه هسته فلزی متفاوت و با عددهای هم آرایی مختلف است (شکل ۱). بررسی ساختار بلورنگاری آن نشان می‌دهد که دارای سیستم بلوری تک میل و گروه فضایی $P2_{1/C}$ است. چکیده‌ای از داده‌های بلورشناسی ترکیب در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه پیوندها در جدول ۲ آورده شده است. هر چهار گروه کربوکسیلات در ترکیب با فلزات درگیر هستند. گروه کربوکسیلات بر کربن ۱ شامل اتم‌های اکسیژن O1 و O2 به صورت دودندانه به یک اتم کادمیم و گروه کربوکسیلات بر کربن ۴ شامل اکسیژن‌های O5 و O6 نیز به صورت دودندانه به یک اتم کادمیم دیگر متصل هستند. گروه کربوکسیلات ۱ افزون بر اینکه به صورت دودندانه به کادمیم کئوردینه شده، به واسطه O1 به یک اتم سدیم و از طریق O2 نیز به یک اتم دیگر سدیم پل شده است. کربوکسیلات بر کربن ۲ شامل اکسیژن‌های O3 و O4 و بر کربن ۵ شامل O7 و O8 به صورت لیگاندهای دو سر دندانه به دو یون فلزی (O3 به کادمیم، O4 به سدیم، O7 به کادمیم و O8 به منیزیم) کئوردینه شده است و به این ترتیب هر لیگاند بنزن-۱و ۲و ۴و ۵- تتراکربوکسیلات چهار اتم کادمیم، دو اتم سدیم و دو اتم منیزیم را به هم متصل می‌کند. پل‌های کربوکسیلات باعث گستردگی پلیمر در سه بعد شده‌اند (شکل ۲).



شکل ۱ نمایشی از ساختار مولکولی پلیمر هم آرای $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.10.6]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.337]

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی ترکیب تهیه شده.

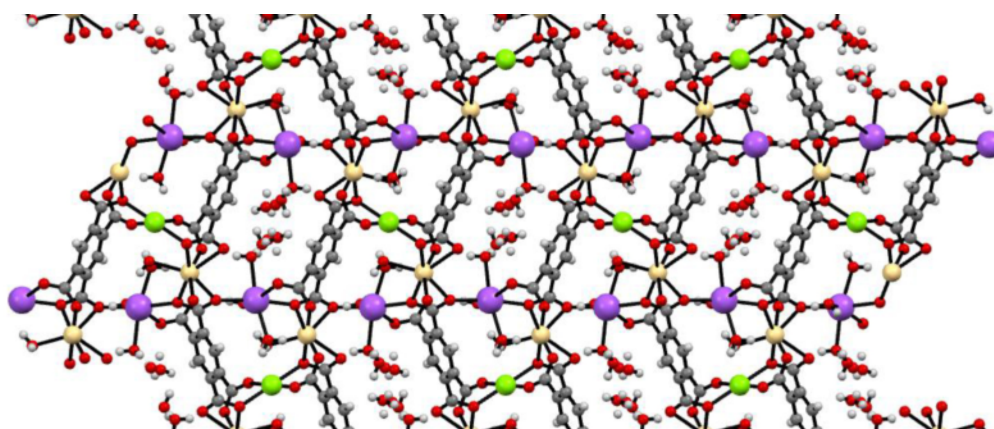
فرمول	$C_{10}H_{14}CdMg_{0.50}NaO_{14}$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	**۵۰۵٫۷۶**
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	**۰٫۲۸×۰٫۱۰×۰٫۰۸**
سیستم بلوری	**تک میل**
گروه فضایی	$P2_1/c$
a(Å)	**۶٫۳۳۱۳(۲)**
b (Å)	**۱۳٫۱۸۶۲(۵)**
c (Å)	**۱۳٫۳۴۱۴(۵)**
α(°)	**۹۰٫۰۰**
β(°)	**۹۳٫۰۷۶۳(۱۷)**
γ(°)	**۹۰٫۰۰**
حجم یاخته یکه (پیکومتر مکعب)	**۱۵۲۹٫۰۴**
تعداد ملکول در یاخته یکه	**۴**
چگالی (میلی گرم بر مترمکعب)	**۲٫۱۹۷**
دما (کلوین)	**۱۷۳(۲)**
h, k, l	**-۲۱<l<۲۰۱, -۱۵<k<۱۵, -۷<h<۷**
R	**۰٫۰۳۰۲**
WR_2	**۰٫۰۷۹۲**
تعداد بازتاب های کل	**۵۰۰۴**
تعداد پارامترهای مستقل	**۲۸۶**

جدول ۲ برخی از طول پیوندها و زاویای پیوندی در ترکیب تهیه شده.

پیوند	**طول پیوند (Å)**	**پیوند**	**زاویه پیوند (درجه)**
Cd1-O3	۲٫۳۰۵(۳)	O3- Cd1- O7	۱۵۷٫۱۲(۱۰)
Cd1- O7	۲٫۳۰۸(۳)	O3 -Cd1- O6	۸۷٫۶۹(۱۰)
Cd1- O6	۲٫۳۲۸(۳)	O7- Cd1- O6	۱۰۰٫۶۰(۹)
Cd1- O9	۲٫۳۷۰(۳)	O3- Cd1- O9	۱۰۸٫۶۵(۱۰)
Cd1- O1	۲٫۳۸۹(۳)	O7 -Cd1- O9	۹۳٫۹۳(۱۰)
Cd1- O2	۲٫۴۰۰(۳)	O6 -Cd1- O9	۷۸٫۹۶(۹)
Cd1- O5	۲٫۵۳۷(۳)	O3- Cd1- O1	۷۹٫۶۰(۱۰)
Na1- O1	۲٫۳۸۸(۳)	O7 -Cd1- O1	۸۱٫۴۵(۹)
Na1- O2	۲٫۳۸۸(۳)	O6- Cd1- O1	۱۴۴٫۵۷(۹)
Na1- O10	۲٫۳۹۵(۳)	O9- Cd1-O1	۱۳۶٫۴۴(۹)
Na1- O13	۲٫۴۰۸(۳)	O1- Na1 -O2	۱۷۲٫۷۰(۱۲)
Na1- O4	۲٫۳۹۵(۳)	O4- Na1- O13	۱۶۰٫۶۲(۱۰)
Mg1- O8	۲٫۲۵۲(۳)	O10 -Na1- O11	۱۶۲٫۹۳(۱۰)
Mg1- O6	۲٫۳۶۲(۳)	O8 -Mg1- O8	۱۸۰٫۰۰(۲)
		O6 -Mg1- O6	۱۸۰٫۰۰(۱۴)
		O9 -Mg1- O9	۱۸۰٫۰۰(۶)

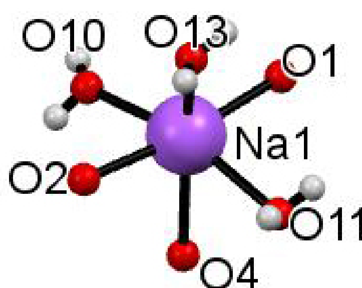
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.2.10.6]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.2.337]

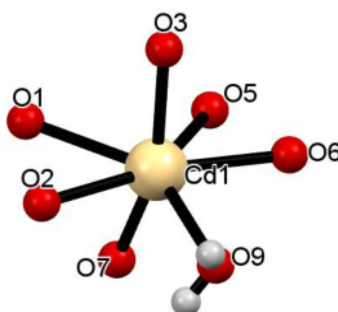


شکل ۲ پلیمر سه‌بعدی $\{[Cd(bta)Na(H_2O)_4Mg_5].2H_2O\}_n$.

عدد هم آرایی سدیم در این ترکیب شش است، بطوریکه هر یون Na^+ توسط دو اکسیژن (O2, O4) از دو گروه کربوکسیلات از یک لیگاند bta ، یک اکسیژن O1 از یک گروه کربوکسیلات از یک لیگاند bta دیگر و سه اتم اکسیژن O13، O11، O10 از مولکول‌های آب کئوردینه شده است و آرایش هشت‌وجهی دارد. O4 و O13 در جایگاه‌های محوری و اتم‌های O1، O2، O11 و O10 در جایگاه های استوایی قرار دارند (شکل ۳). عدد هم آرایی منیزیم در این ترکیب شش است. هر یون Mg^{2+} توسط دو اکسیژن مشابه O6 از دو گروه کربوکسیلات از دو لیگاند مجزا و دو اکسیژن مشابه O8 از دو لیگاند مختلف دیگر کئوردینه شده است، مولکول‌های آب کئوردینه به کادمیم نیز از طریق اتم‌های اکسیژن O9 بین اتم‌های Mg پل شده‌اند. بطوریکه زوایای O6-Mg1-O6، O8-Mg1-O8 و O9-Mg1-O9 برابر با ۱۸۰ درجه هستند (جدول۲). شکل ۴ فضای هم آرایی پیرامون کادمیم را نشان می‌دهد. عدد هم آرایی کادمیم هفت است و دو گروه کربوکسیلات از دو لیگاند bta متفاوت به صورت دودندانه از اتم‌های اکسیژن O1، O2، O6 و O5 به کادمیوم متصل هستند. O3 و O7 نیز از گروه‌های کربوکسیلات لیگاندهای دیگر bta دو فضای هم آرایی را اشغال نموده و فضای هفتم توسط مولکول آب (O9) اشغال شده است و کادمیم ساختار هندسی دوهرمی واپیچیده با قاعده پنج ضلعی دارد.



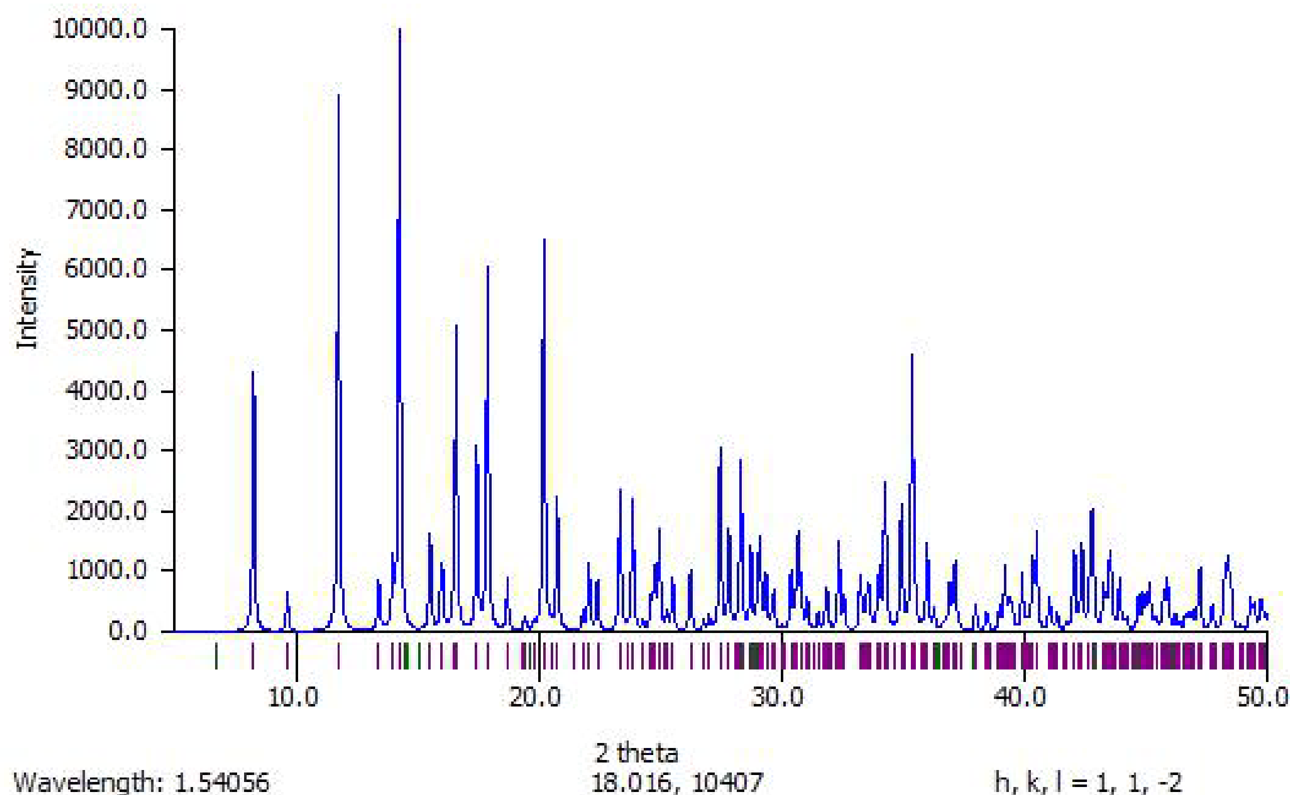
شکل ۳ نمایشی از فضای هم آرایی پیرامون Na^+ .



شکل ۴ نمایشی از فضای هم آرایی پیرامون یون Cd^{2+} .

چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، اتمهای اکسیژن O۳ و O۷ با زاویه ۱۵۷٫۱۱ درجه نسبت به هم قرار دارند. در صفحه‌ای تقریبا عمود بر صفحه‌ی دربرگیرنده سایر اتمهای اکسیژن در فضای هم آرایی کادمیم (II) واقع هستند. از این رو، با در نظر گرفتن اتمهای اکسیژن O۳ و O۷ به عنوان رئوس هرم، می‌توان ساختار هندسی این مجموعه را دوهرمی واپیچیده با قاعده پنج ضلعی در نظر گرفت. شکل ۵ طیف XRD پلیمر را نشان می‌دهد. قله‌های تیز نشان دهنده خلوص بلورهای ترکیب هستند. بلورهای این پلیمر بی رنگ، کم محلول در آب و تقریبا نامحلول در بیشتر حلال‌های آلی به غیر از (DMSO) هستند.

هر مولکول بی تقارن پلیمر شامل دو مولکول آب تبلور است. پیوندهای هیدروژنی درون‌مولکولی و برون‌مولکلولی بین مولکول‌های آب کئوردینه، آب تبلور و اکسیژن‌های گروه‌های کربوکسیلات باعث استحکام ساختار بلور شده است (جدول ۳). حضور سه فلز مختلف با فضاهای هم آرایی متفاوت در پلیمر، پلیمر هم آرای تهیه شده را از نظر ساختاری به یک پلیمر بی مانند تبدیل کرده است. چنان که در مقدمه گفته شد، نوع کاتیون فلزی، لیگاند و شرایط واکنش نقش تعیین کننده در تشکیل پلیمرهای هم آرا دارد. اسید بنزن ۱ و ۲ و ۴و ۵- تترا کربوکسیلیک با چهار گروه اسیدی که در pHهای مختلف میتواند یک، دو، سه و یا چهار پروتون اسیدی را از دست داده و به کربوکسیلات تبدیل شود. افزایش NaOH در محلول باعث پروتون‌زایی هر چهار گروه اسیدی و تشکیل تتراکبوکسیلات شده است. بنزن ۱ و ۲ و ۴و ۵- تترا کربوکسیلات تشکیل شده از هر گروه کربوکسیلات می‌تواند به یک فلز متصل شده و چارچوب فلز-آلی را تشکیل دهد. وجود کاتیونی چون کادمیم که به دلیل شعاع زیاد، امکان گسترش عدد هم آرایی به بیش از شش را دارد و همچنین کاتیون‌های منیزیم و سدیم که تمایل بسیاری به تشکیل پیوند کئوردیناسیون با اکسیژن را دارند نیز این امر را تقویت کرده است.



شکل ۵ طیف XRD پودری پلیمر هم آرا .

جدول۳ برخی از زوایای پیوندی و طول پیوندهای هیدروژنی در ترکیب تهیه شده.

D-H…A	D-H/Å	H…A/Å	D…A/Å	<(D-H…A)/°
O10-H10A…O8	۰/۸۲۰۰(۱۱)	۱/۹۴۶(۹)	۲/۷۵۶(۴)	۱۷۰(۴)
O13-H13A… O3	۰/۸۲۰۰(۱۱)	۲/۰۷۸(۸)	۲/۸۸۵(۴)	۱۶۸(۳)
O9-H9A… O10	۰/۸۲۰۰(۱۱)	۲/۰۰۳(۱۵)	۲/۷۸۸(۴)	۱۶۰(۴)
O9-H9B… O13	۰/۸۲۰۰(۱۱)	۱/۹۴۵(۱۱)	۲/۷۱۷(۴)	۱۵۶(۴)
O11-H11B… O14	۰/۸۲۰۰(۱۱)	۲/۰۵۲(۱۶)	۲/۸۴۷(۱۰)	۱۶۳(۴)
O12-H12A… O14	۰/۸۲۰۲(۱۱)	۱/۷۴(۴)	۲/۴۰۴(۱۰)	۱۳۶(۴)
O12-H12B …O11	۰/۸۲۰۲(۱۱)	۱/۴۲(۹)	۲/۲۳۴(۵)	۱۴۹(۴)
O13-H13B… O4	۰/۸۲۰۲(۱۱)	۲/۰۳۵(۱۳)	۲/۸۳۰(۴)	۱۶۳(۴)

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با کد ۲۱۱۱۹۱۴ (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) ثبت شده است.

مراجع

[1] MacGillivray L.R., ed. Metal-Organic Frameworks: Design and Application. John Wiley & Sons (2010).

[2] Hashemi L., Morsali A., *"Pillared Metal-Organic Frameworks: Properties and Applications; John Wiley & Sons",* Hoboken, NJ, USA (2019).

[3] James S. L., *"Metal-organic frameworks*", Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 276-288.

[4] Cui Y.J., Yue Y.F., Qian G.D., Chen B.L., "*Luminescent functional metal-organic frameworks",* Chem. Rev. 112 (2012) 1126–1162

[5] Gu J., Wen M., Cai Y., Shi Z., Nesterov D. S., Kirillova M.V., Kirillov A.M., *"Cobalt(II) coordination polymers assembled from unexplored pyridine-carboxylic acid: Structural diversity and catalytic oxidation of alcohols*", Inorg. Chem. 58 (2019) 5875 –5885.

[6] Chen Y.Z., Zhang R., Jiao L., Jiang H.L., "*Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis*", Coord. Chem. Rev. 362 (2018) 1–23.

[7] Gu J.Z., Wen M., Liang X.X., Shi Z., Kirillova M.V., Kirillov A.M., *"Multifunctional aromatic carboxylic acids as versatile building blocks for hydrothermal design of coordination polymers",* Crystals 2018, 8, 83.

[8] Mohammadi Z., Tabatabaee M., Mohebat M., Kukovec B.M., *"A Two-Dimensional Barium(II) Coordination Polymer with Pyridinium-2,3-Dicarboxylate: Synthesis, Crystal Structure and Thermal Decomposition to Barium(II) Chloride Nanoparticles*", J. Inorg. Organomet. Poly. Mater. (2020) DOI: 10.1007/s10904-020-01670-y.

[9] Tabatabaee M., Nateghi M.R., Mohammadinasab R., *"Synthesis and characterization of a novel two-dimensional samarium coordination polymer with pyarazine-2,3-dicarboxylic acid*", study of some optical propertiesMonatsh. Chem. 146 (2015) 1641-1647.

[10] Sun D., Cao R., Liang Y., Shi Q., Hong M., *"Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide-carboxylate polymeric complexes",* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2002, 8: 1847.

[11] Wu C. D., Lu C. Z., Yang W.B., Lu S.F., Zhuang H.H., Huang J.S.m *"The structure and physical properties of a novel three-dimensional dimensional zeolite-like nanoporous architecture formed by two different polymeric layers: [$Eu_2(btc)(H_2btc)(H_2O)]\cdot 4H2O$*", Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 4: 797.

[12] Tabatabaee M., Sharif M. A., Vakili F., Saheli S., *"Hydrothermal synthesis and structural studies of a new coordination polymer of lanthanum(III) with benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and 4,4'-bipyridine*", J. Rare Earths, 27 (2009) 356-361.